第16卷 第2期 昆 虫 学 报 Vol. 16, No. 2
1973年11月 ACTA ENTOMOLOGICA SINICA November, 1973

有机磷杀虫剂亚胺硫磷在茶叶上的残留量研究*

周振惠 李文谷 陈宗懋
(上海昆虫研究所) (中国农科院茶叶研究所)

摘要 本文介绍了有机磷杀虫剂亚胺硫磷在茶树及茶叶上的残留量情况。此试验自1969年9月到1970年8月在杭州进行。用25%的亚胺硫磷乳剂以1:400—800倍浓度稀释后喷洒在茶树上,喷洒后每天连续采摘鲜叶,并制成成茶。用薄层层析法测定鲜叶及成茶中的亚胺硫磷残留量。

根据四次实验的结果,亚胺硫磷在茶叶中的消失趋势,以喷药后第一天残留量下降最为迅速,平均在50%左右,以后逐渐下降,6—9天后残留量基本消失,若中间遇雨,可缩短至3—7天。

茶树上各种害虫如茶尺蠖(*Ectropis obliqua* Warren)、小绿叶蝉(*Empoasca flavescens* Fabricius)、茶毛虫(*Euproctis pseudoconspersa* Strand)及茶叶红蜘蛛(*Tetranychus* sp.)等为害严重,近年来茶树上长白蚧(*Leucaspis japonica* Cockerell)为害日趋严重,对茶叶的生产威胁颇大,虽各地采用马拉硫磷(Malathion)防治长白蚧有较好的效果,但用已多年,有些地方出现防治效果下降的情况。特别是施用马拉硫磷防治茶树害虫能使茶叶产生异味,影响成茶品质,且残留期较长,喷药后一般需10—14天方可采摘。因此寻找一种对茶树主要害虫防治效果佳,且不影响成茶品质,在茶叶上残留消失较快的杀虫剂,对茶叶生产的发展有重大的现实意义。

1965年起经浙江、四川、湖南等地的试验表明,亚胺硫磷(Imidan)[1]对长白蚧、龟甲蚧、黑刺粉虱(*Aleurocanthus spiniferus* Quaint.)、小绿叶蝉、扁刺蛾(*Thosea sinensis* Walker)、茶尺蠖等多种害虫均有较好的防治效果。但因其残留量问题尚未解决,未推广使用。

亚胺硫磷在茶叶上的残效期和残留量的测定,不仅关系到对害虫毒效的持久性问题,同时还涉及到茶叶对人类食用的残毒问题。国外有关亚胺硫磷的残留量研究甚少。Bowman 和 Beroza (1965); Leuck 和 Bowman (1968) 曾用比色法,气体层析法测定过牛奶、作物中亚胺硫磷残留量。对茶叶上残留量研究,Bevenue 等(1971)用气体层析法和薄层层析法对茶叶上的DDT残留量作了测定。

迄今,我们尚未见国内外有关亚胺硫磷在茶叶上残留量消失期的研究。为此,我们在1969—70年对此项工作进行了探讨。本文侧重于分析的结果,分析方法作一简略报道。

一、分析方法和实验方法

(一)分析方法

1. 提取 称取鲜叶40克(成茶为10克),用100毫升苯(成茶为50毫升)浸渍一小时

* 参加工作的有洪北边、黄妙兴同志。

1) 亚胺硫磷化学名为0,0-二甲基-s-苯甲酰亚胺甲基二硫代磷酸酯,是一种广谱杀虫剂。上海农药厂、温州农药厂生产。

(成茶为 30 分钟)后,过滤,残渣用苯洗涤二次(每次 30 毫升),合并滤液及洗涤液,浓缩至 10 毫升左右。

2. 纯化　称 7 克硅藻土,伴入 0.7 毫升发烟硫酸及 0.7 毫升浓硫酸。把它用干法装入 3×20 厘米的层析柱中,顶端和末端均装入适量无水硫酸钠。先用苯预淋洗层析柱后,把上述浓缩液倒入层析柱,以苯为淋洗剂,以约 45 分钟收集 100 毫升的速度收集至 100 毫升容量瓶刻度。

3. 薄层层析

(1) 亚胺硫磷标准溶液的配制　上海农药厂生产之结晶亚胺硫磷,用苯进行多次重结晶,测定熔点为 69.8—70.8℃,并经薄层层析法验证。

用上述亚胺硫磷配制成 1 毫克/毫升标准溶液。溶剂为苯。

(2) 薄层层析板的制备　把硅胶 G(E. Merck) 涂布于 5×20 厘米的窗用玻璃板上,薄层的厚度为 250—300 微米。涂布后于 105℃ 中烘 1 小时。干燥过夜即可使用。

(3) 层析展开剂　采用单向二次展开法。第一次展开剂为正己烷：乙酸乙酯(9:1);第二次为正己烷：乙酸乙酯(7:3)。

(4) 显色剂　把层析板先置于溴蒸气中,再喷洒 0.4% 刚果红乙醇溶液。底色为桃红色,亚胺硫磷斑点为蓝色。

(5)定量　显色后,测量斑点面积,按 Stahl (1969)所述的方法计算。

本方法回收率为 94.5% (六次重复)。亚胺硫磷农药的 R_f 值[1]为 0.43—0.53。最低检出量为 0.5 微克。

(二) 实验方法

1. 小区试验　第一次实验为 1969 年 9 月 4—12 日,用药浓度为 25% 亚胺硫磷乳剂[2] 1:400 倍液,共喷洒 202 丛,用药液量 100 斤。第二次实验为 1969 年 9 月 17—26 日,用药浓度为 25% 亚胺硫磷乳剂 1:400 倍液,共喷洒 238 丛,用药液量 130 斤。两次实验均在杭州市中国农业科学院茶叶研究所试验茶园进行。

2. 田间试验　第三次(1970 年 6 月 2—10 日)、第四次(1970 年 8 月 3—13 日)实验在浙江省杭州市郊龙坞公社进行,用药浓度分别为 25% 亚胺硫磷乳剂 1:500 及 1:800 倍液。

每次实验在喷药当天待药液干后即行采样,以后在每天同一时间内连续采摘鲜叶直至分析结果无亚胺硫磷残留量止。为防止重复采摘,将喷药茶丛划分为若干小区,每次采摘其中一小区。除鲜叶外,还将采来的鲜叶按龙井茶区的制茶法制成龙井茶进行成茶中的残留量分析测定(第一次实验分析喷药当天及喷药后 3、5、7 天采下的鲜叶所制成的成茶;第二、三、四次实验均分析喷药当天及喷药后 2、4、6…… 天采下的鲜叶所制成的成茶)。

每次实验在喷药前均采摘鲜叶并同时制成成茶作为空白对照。第一、二次实验每天将采摘的鲜叶进行含水量测定以换算干重。

1) 层析中,一物质的 R_f 值即为该物质的色斑中心到原点的距离,与溶液前沿到原点的距离之比。

2) 亚胺硫磷均为上海农药厂产品。

二、研究结果与讨论

（一）从四次实验结果中得出，亚胺硫磷在茶树上的消失过程，以喷药后第一天残留量下降最为迅速，平均在 50% 左右，以后的消失速度较慢，鲜叶为喷药后 9 天消失，成茶为喷药后 7 天消失（见表 1 ）。

表 1　喷药后不同日期茶叶中亚胺硫磷农药残留量

喷药后日期	鲜叶中亚胺硫磷残留量								成茶叶亚胺硫磷残留量（微克/每克成茶干重）			
	微克/每克鲜叶湿重				微克/每克鲜叶干重							
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
喷药当天	48.9	43.4	30.5	28.8	176.4	144.7	122.0	115.2	54.0	56.8	60.4	57.4
喷后 1 天	24.5	18.9	16.9	15.9	94.2	65.2	67.6	63.6				
2	1.9	6.3	13.3	10.7	7.1	21.0	53.1	42.8		19.9		
3	1.4	4.8	7.9	3.9	5.4	17.3	31.7	15.7	0		15.3	7.0
4	1.7	2.6	2.6	3.6	5.7	8.7	10.2	14.2		7.6		
5	1.2	1.5	1.4	3.7	3.8	5.6	5.7	14.7	0		0	3.2
6	0	1.4	0	1.7	0	5.6	0	6.9		0		
7	0	0	0	—	0	0	0	—	0		0	0
8	0	0		0.3	0	0		1.0		0		
9		0		0		0		0				0
10				0				0				

注：1. 第一次实验期间平均气温 25.09℃，平均最高气温 28.8℃，总降雨量 17.4 毫米。第二次实验期间平均气温 26.35℃，平均最高气温 31.4℃，总降雨量 16.0 毫米。第三次实验期间平均气温 22.35℃，平均最高气温 29.3℃，总降雨量 39.1 毫米。第四次实验期间平均气温 29.84℃，平均最高气温 35.7℃，总降雨量 0。

2. 第一、二次实验每克鲜叶干重中亚胺硫磷残留量系根据每天鲜叶含水量换算。第三、四次实验每克鲜叶干重中亚胺硫磷残留量系根据每天鲜叶平均 75% 含水量换算。

（二）药剂的残留时间受实验期间的降雨量影响较大，与温度关系不大。如第一次实验，在喷药后第二天遇 10.8 毫米降雨量。因此每克鲜叶（干重）中的亚胺硫磷残留量由 94.2 微克降至 7.1 微克（见图 1）。

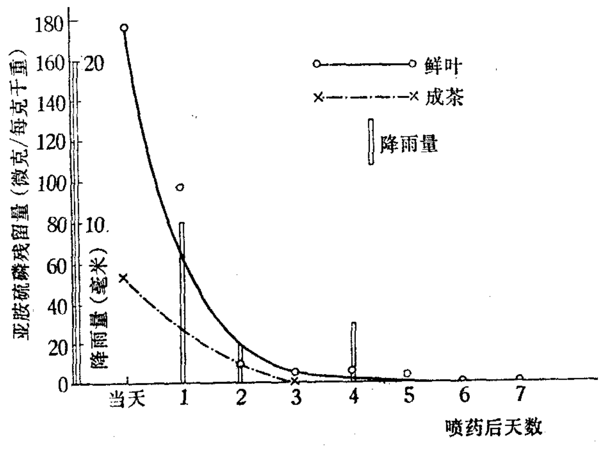


图 1　亚胺硫磷在茶树上的消解曲线

（第一次实验：1969 年 9 月 4—11 日）

虽第一、三次实验期间的平均气温较第二、四次为低，但残留时间反较第二、四次为短。这是因为在实验期间降雨量较多（分别为 17.4 和 39.1 毫米），故在喷药后第六天的鲜叶中即无亚胺硫磷的残留(见图 1, 2)。 在第四次实验期间气温为最高（平均气温为 29.8℃），但未降雨，因此残留时间一直延续至喷药后第九天的鲜叶中方无残留(见图 3)。

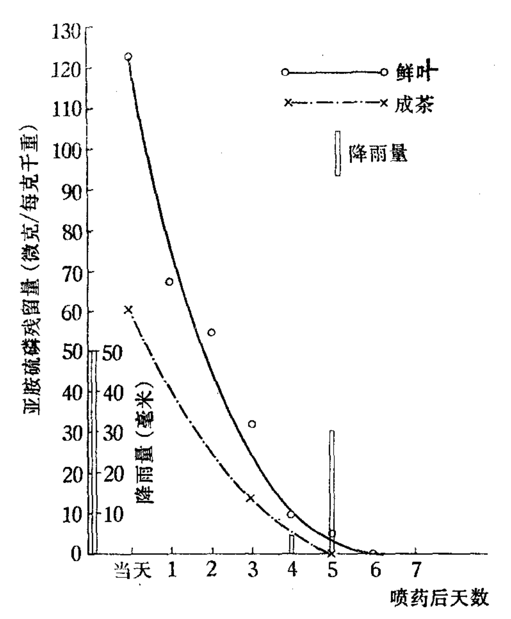


图 2 亚胺硫磷在茶树上的消解曲线
（第三次实验： 1970 年 6 月 2—10 日）

图 3 亚胺硫磷在茶树上的消解曲线
（第四次实验： 1970 年 8 月 3—13 日）

（三）茶树上喷洒亚胺硫磷后，其消失期与上药量无关。如第二次实验喷药浓度高于第四次实验的一倍，但至喷药后第六天时，在鲜叶中亚胺硫磷的残留量相似(图 4, 3)。

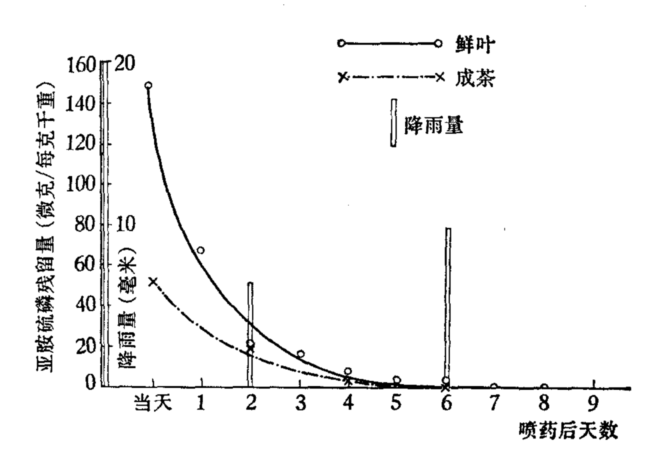


图 4 亚胺硫磷在茶树上的消解曲线
（第二次实验： 1969 年 9 月 17—26 日）

从四次实验的结果来看，虽上药量有差异，但在鲜叶中的亚胺硫磷消失期均为 6—9 天(见表 1)。

（四）成茶中的残留时间决定于鲜叶中的残留量，从四次实验结果得出，残留时间最短的是喷药后三天的鲜叶制成的成茶即无残留（第一次实验），最长的为喷药后七天（第四次实验）。

综上所述，从四次实验的气温条件来看，第一、二次实验在秋茶期（9 月）进行；第三次实验在春茶末（6 月）进行；第四次实验在夏茶期（8 月）进行。平均气温最低为 22℃，最高为 30℃。从降雨量而言，第一次实验在喷药后第一天即遇 10 毫米以上的降雨量，以后又二次降雨，总降雨量为 17.4 毫米；第二次实验在喷药后第二、六天降雨，总降雨量 16.0 毫米；第三次实验降雨量最多（39.1 毫米），但均分布于后期（喷药后第四、五、六天）；第四次实验期间未降雨。因此第四次实验的气象条件具有较大的代表性。根据上述结果可以认为，亚胺硫磷在茶叶中的残留时间不长，在茶叶生产季节（5—10 月）使用 1:500—1:800 倍药液后，即使未降雨，在喷药后第七天采制成的成茶即无亚胺硫磷残留，如果中间遇雨可缩短至 5—6 天。

在进行残留量分析的同时，将第一、二次实验的成茶茶样进行茶叶感官审评，以了解喷药后对成茶品质的影响，根据审评结果，第一次实验的茶样除当天喷药采制的成茶茶样有异味外，其余各次茶样均正常。第二次实验的茶样除当天及喷药后第二天采制成的成茶茶样有异味外，其余各次茶样均正常。

三、结　　论

综合上述结果，使用亚胺硫磷农药防治茶树害虫效果好，对茶叶品质影响小（1:400 倍药液喷药后二天制成的成茶即无异味），残留期限短（喷药后 5—7 天在成茶中无残留），对温血动物毒性又较低（大白鼠口服致死中量为 113—230 毫克/公斤）。因此可在茶叶生产中大面积推广使用。

参　考　文　献

Bevenue A. and Y. Kowazo 1971 Green tea and DDT residues. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 6(2): 136—41.

Bowman M. C. and M. Beroza 1965 Analysis of Imidan colorimetrically and by electron-affinity gas chromatography. *J.A.O.A.C.* 48(5): 922—6.

Stahl E. 1969 Thin-layer chromatography. A laboratory handbook. Springer-Verlag pp. 135—8.

Leuck D. B. and M. C. Bowman 1968 Imidan insecticide residues (Imidan and Imidoxon): Their persistence in corn, grass, and soybeans. *Jour. Econ. Ent.* 61(3): 705—7.

外 文 摘 要

RESIDUE STUDIES OF IMIDAN ON TEA BUSHES

CHOU CHEN-HUI LI WEN-KU
(Entomological Institute of Shanghai)

CHEN TSUNG-MOU
(Institute of Tea Research, Chinese Academy of Agricultural Sciences)

Experiments of Imidan residues on tea bushes were conducted in Hongchow from September, 1969 to August, 1970. The tea-shoots were sprayed with the 25% Imidan emulsifiable concentrate at dilutions of 1:400 to 1:800. On a definite date after the application, the shoots were plucked and manufactured to green tea simultaneously. The residues of Imidan on the fresh tea-shoots and on the made green tea were examined with the thin-film chromatographical method.

According to the results of four experiments, the Imidan on the tea-shoots was found to be degradated rapidly on the first day after application. The residual loss averaged to 50%, and then the residue gradually fell to zero within 6 to 9 days. The residue in the made green tea was not detectable within 3 to 7 days according to the rainfall after application. The authors suggested that the period between the application of Imidan (1:400 to 1:800) and the plucking time of tea must be 5—7 days.